

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58104794 A**

(43) Date of publication of application: **22.06.1983**

(51) Int. Cl **B41M 5/26**
G11B 7/24, G11C 13/04

(21) Application number: **56203725**
(22) Date of filing: **18.12.1981**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**
(72) Inventor: **MITSUYA MUNEHISA**
KAKU TOSHIMITSU
TANIGUCHI MORIO
AKAGI MOTOO

(54) MEMBER FOR RECORDING

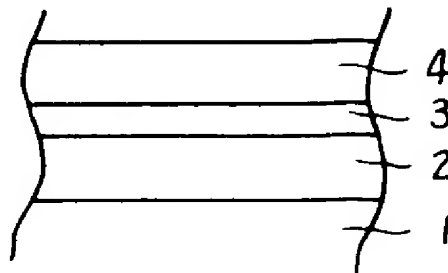
(57) Abstract:

PURPOSE: To manufacture the member for recording, noises from the surface thereof are little, by laminating an inorganic material layer, which absorbs beams and generates heat, an organic material layer and a layer deformed or removed by heat onto a substrate in succession.

CONSTITUTION: The inorganic material layer 2, which is formed to the upper section of the predetermined substrate 1, absorbs beams and generates heat, the first organic material layer 3 containing at least one kind of carboxylic acid or the ester of carboxylic acid, and the second organic material layer consisting of a compound, the melting point, the softening point or the temperature of sublimation thereof extends over 300 °C or lower from 60 °C or higher, such

as the metallic salt of alcohol, aldehyde, a nitroso compound or an amino compound or the like formed onto the layer 3 are laminated in succession. When laser beams are irradiated to a recording material, the member for recording, a secular change thereof is small, is manufactured because a thin-film is evaporated and removed or deformed by heat generated directly or indirectly.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio



⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—104794

(51) Int. Cl.³

識別記号

室内整理番号

④③公開 昭和58年(1983)6月22日

B 41 M 5/26

6906—2H

G 11 B 7/24

7247—5D

G 11 C 13/04

7343-5 B

発明の数 1

[illegible]

(全 5 頁)

⑤④記録用部材

②①特 願 昭56—203725

②出 願 昭56(1981)12月18日

⑦²發明者 三矢宗久

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地株式会社日立製作所中央研究
所内

⑦²發明者 賀來敏光

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地株式会社日立製作所中央研究
所内

⑦②発 明 者 谷口彬雄

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地株式会社日立製作所中央研究
所内

⑦2 發明者 赤城元男

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地株式会社日立製作所中央研究
所内

⑦①出願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

⑦④代 理 人 弁 理 士 薄 田 利 幸

明 細 書

発明の名称 記録用部材

特許請求の範囲

1. 基板と、該基板上に形成された、光を吸収して熱を発生する無機材料層と、該無機材料層の上に形成されたカルボン酸又はカルボン酸エステル若しくはその両者を含む第1の有機材料層と、該第1の有機材料層の上に形成された、熱によつて変形又は除去される第2の有機材料層とよりなることを特徴とする記録用部材。
2. 第1の有機材料層は、融点又は軟化点が60℃以上の有機材料よりなる特許請求の範囲第1項記載の記録用部材。
3. 第1の有機材料層は、カルボン酸又はカルボン酸エステルのほかに他の有機材料を含み、かつ上記カルボン酸及びそのエステルの合計量が50重量%以上である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の記録用部材。
4. 上記カルボン酸及びそのエステルが、脂肪族モノカルボン酸に脂肪族ジカルボン酸、脂肪族

トリカルボン酸、芳香族カルボン酸、脂肪族モノカルボン酸エステル、脂肪族ジカルボン酸エステル、脂肪族トリカルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸及びポリメタクリル酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物である特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の記録用部材。

5. 第1の有機材料層は、その厚みが1~50 nmの範囲である特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の記録用部材。
6. 無機材料層が一般式 $A_n, B, (ただしAは, In, Bi, Te, Sb, Pb, Ge及びSnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素, Bは, S, Se及びOからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わし, xは、原子数パーセントで $65 \leq x \leq 100$ の範囲の値, yは、原子数パーセントで $0 \leq y \leq 35$ の範囲の値である)$ で表わされる無機材料からなるものである特許請求の範囲第1項から第5項までの

いずれかに記載の記録用部材。

7. 無機材料層の厚みが20～300nmの範囲である特許請求の範囲第1項から第6項までのいずれかに記載の記録用部材。

8. 第2の有機材料層は、融点又は軟化点が60～300℃の範囲にある有機材料よりなる特許請求の範囲第1項から第7項までのいずれかに記載の記録用部材。

9. 第2の有機材料層は、炭化水素、炭化水素のハロゲン誘導体、アルコール、カルボン酸の金属塩、アルデヒド、ケトン、ニトロ化合物、ニトロソ化合物、アミノ化合物、スピラン系化合物、複素環式化合物、天然高分子化合物及び合成高分子化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の材料よりなるものである特許請求の範囲第1項から第8項までのいずれかに記載の記録用部材。

10. 第2の有機材料層は、その厚みが20～200nmの範囲である特許請求の範囲第1項から第9項までのいずれかに記載の記録用部材。

する。

少なくとも一層の無機材料層の上に有機材料層を記録膜として設けた記録用部材については、本発明者らの一部のものによる特願昭54-34424などが知られている。また経時変化の少ない記録膜を提供するものとして、有機物層を二層構造として無機物層に近い側の有機物層に脂肪酸金属塩等を用いるものとして、すでに本発明者らの一部のものは特願昭55-113510を提案した。ところがこれらによる記録用部材は表面ノイズが大きく、十分なS/N比を得ることが困難であることが明らかになった。

本発明は、表面ノイズが小さく、従つて再生S/N比の大きい、なおかつ経時変化の小さい記録用部材を提供することを目的とする。

本発明の記録用部材は、基板と、該基板上に形成された、光を吸収して熱を発生する無機材料層と、該無機材料層の上に形成された、カルボン酸又はカルボン酸エステル若しくはその両者を含む第1の有機材料層と、該第1の有機材料層の上に

11. 無機材料層と第1の有機材料層の間に、さらに一般式D、E、(ただしDは、In、Bi、Te、Sb、Pb、Ge及びSnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Eは、S、Se及びOからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わし、 s は、原子数パーセントで $25 \leq s \leq 60$ の範囲の値、 t は、原子数パーセントで $40 \leq t \leq 75$ の範囲の値を表わす)で表わされる材料よりなる第2の無機材料層を形成させたことを特徴とする特許請求の範囲第6項又は第7項記載の記録用部材。

12. 第2の無機材料層は、その厚みが10～300nmの範囲にある特許請求の範囲第11項記載の記録用部材。

発明の詳細な説明

本発明は、記録用部材に関する。特に基板上に形成した記録用薄膜にレーザービーム等の記録用ビームを照射することによつて直接、又は間接的に発生した熱により該薄膜が蒸発除去され、あるいは変形することなどを利用した記録用部材に関

形成された、熱によつて変形又は除去される第2の有機材料層とよりなることを特徴とする。

無機材料層の上に有機材料層を形成するにあつて、両者の間には適度な親和力を有することが必要である。すなわち無機材料層上の有機材料層が平滑に形成でき、かつ経時変化が小さいためには、両者の間の親和力が大きくなければならないが、親和力が大きすぎると熱による有機材料層の融解除去がおこりにくくなる。無機材料はイオン結合あるいは金属結合により結合しており、一方有機材料は主に共有結合により結合している。従つて両者の間には一般に分散力以外の大きな親和力はない。

本発明においては、適度な極性を有する第1の有機材料層を無機材料層の上にもうけることによつてこの部分の表面エネルギーを制御し、上記問題を解決した。

本発明の記録用部材は基本的に第1図に示す如き断面構造を持つ。本記録用部材は所定基板1の上部に形成された光を吸収して熱を発生する無機

材料層2、及び該無機材料層の上に形成されたカルボン酸等からなる第1の有機材料層3、及びこの上に形成された第2の有機材料層4とからなる。

本記録用部材に対して基板側あるいは有機材料層側から照射されたビームは無機材料層に吸収され、この時発生した熱によつて第2の有機材料層あるいは第1及び第2の有機材料層が融解除去される。

すなわち、本発明の記録用部材の所定の位置にレーザー光を照射して記録を行なつた時の、記録部分の断面図を第2図(a), (b), (c)に示す。第1及び第2の有機材料層の種類及び記録エネルギーによつて、記録時に第2の有機材料層のみが融解除去される場合(第2図(a))、第1の有機材料層の一部と第2の有機材料層が融解除去される場合(同図(b))、及び第1と第2の有機材料層とが完全に融解除去される場合(同図(c))、とがある。但し、第1の有機材料層の厚みは第2の有機材料層に比べて小さいため、これが無機材料層の上に残つても、表面の反射率変化すなわち再生信

号強度には殆んど影響がない。

無機材料層は、記録用ビームを吸収して熱を発生する材料で、かつ安定なものであればいかなる材料でも用いられる。無機材料層に関しては前記特願昭54-34424あるいは特願昭55-113510に述べてある材料を用いることができる。

近年このような記録用部材の記録用ビーム源として半導体レーザー装置が用いられているため、レーザー光に対してその役割を十分実現する材料として前記特願昭54-34424に記載した一般式 $A_x B_y$ (ただし、AはIn, Bi, Te, Sb, Pb, Ge及びSnより成る群より選ばれた少なくとも一者、BはS, Se及びOの少なくとも一者、x, yは、原子数パーセントで $65 \leq x \leq 100$, $0 \leq y \leq 35$ の範囲の値である) で表わされる無機材料を用いることが好ましい。この無機材料層の厚みは、20~300nmの範囲が好ましく、30~60nmの範囲がより好ましい。厚みが薄過ぎると所定の効果が十分現われない。また不必要に厚いと横方向の熱伝導が大きくなり

感度が低下する。

さらに本発明の記録用部材は、上記無機材料層の上、すなわち無機材料層と第1の有機材料層の間に、一般式 $D_s E_t$ (ただし、DはIn, Bi, Te, Sb, Pb, Ge及びSnより成る群より選ばれた少なくとも一者、EはS, Se及びOの少なくとも一者、s, tは、原子数パーセントで $25 \leq s \leq 60$, $40 \leq t \leq 75$ の範囲の値である) で表わされる無機材料からなる第2の無機材料層を設けることが好ましい。

この第2の無機材料層の役割の第1の点は、前記の無機材料層と材料組成的に差を設けることによつて、前記の無機材料層の素面が融解したり、酸化するのを防止することである。役割の第2の点は、記録情報の読出しの際、大きな読出し信号を得られるようにすることである。この第2の無機材料層の厚みは、10~300nmの範囲が好ましく、15~40nmの範囲がより好ましい。この範囲は、前記の無機材料層の厚みを定めた理由と同じ理由によつて決められたものである。

第1の有機材料層はカルボン酸あるいはカルボン酸のエステルの少なくとも一種を含むものである。この様な材料の例として、ステアリン酸、ベヘン酸、セロチン酸、ラクセル酸、クロトン酸などの脂肪族モノカルボン酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸などの脂肪族ジカルボン酸、トリカルバリル酸などの脂肪族トリカルボン酸、安息香酸などの芳香族カルボン酸、などが用いられる。

第2に上記カルボン酸とアルコールとのエステル、たとえばメリシン酸メチルエステル等が用いられる。エステルとしては、メチルエステルあるいはエチルエステルが好ましい。

第3にポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、例えばメチルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、例えばメチルエステル等の合成高分子化合物が用いられる。

上記材料のうちで基板への密着性の点などからポリマーよりモノマーが好ましく、とくにベヘン酸等の脂肪族モノカルボン酸及びそのメチルあるいはエチルエステルが好ましく、さらに脂肪族飽

和モノカルボン酸がもつとも好ましい。第1の有機材料層を構成する材料は、融点又は軟化点が60℃以上であることが望ましい。融点又は軟化点が低いと信頼性が低下する。融点又は軟化点の上限は、無機材料層を構成する材料のそれより低ければさしつかえないが、通常は300℃以下であることが好ましい。

第1の有機材料層の厚さは1~50nmが好ましく、2~10nmが特に好ましい。

また第1の有機材料層は上記材料と他の有機材料との混合層としてもよいが、その場合にはカルボン酸あるいはそのエステルが重量%で50%以上含まれていることが好ましく、80%以上含まれていることがより好ましい。これが50%未満であると経時変化が小さいなどの効果が少なくなる。

他の有機材料としてはどのような材料でもよいが、カルボン酸又はそのエステルとの混合物の融点又は軟化点が前記温度範囲にとどまるものを選ぶことが好ましい。例えば後述の第2の有機材料

好ましい。膜厚が小さすぎると、有機材料層を融解除去した部分と融解除去しない部分との反射率差が小さく、十分な再生信号を得ることができない。膜厚が大きすぎると、記録感度が低下する。

無機材料層の形成方法は、スパッタリング、電子ビーム蒸着、真空蒸着などの方法によつて行なう。

第1、第2の有機材料層の形成方法は、加熱塗布、溶液による塗布、真空蒸着、スパッタリングなどの方法によつて行なう。もちろんこれ以外の方法を用いてもさしつかえない。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例 1

直径3.1cm、厚さ1.1mmの円板状化学強化ガラスを 10^{-5} Torrの真空中で中心軸のまわりに回転数120rpmで回転させる。この円板上にBiを50nmの膜厚に蒸着し、次に Sb_2S_3 を30nmの厚さに蒸着した。この上にベヘン酸(炭素数22、融点81℃)を5nmの膜厚に蒸着し、更にこの上に $n-C_{26}H_{54}$ (融点76℃)を

層に用いる材料を使用することができる。

第2の有機材料層は、炭化水素、炭化水素のハロゲン誘導体、アルコール、カルボン酸の金属塩、アルデヒド、ケトン、ニトロ化合物、ニトロソ化合物、アミノ化合物、スピラン系化合物、複素環式化合物等を少なくとも1種含む。また上記材料とBiやTeなどの無機材料との混合層として用いても良い。また前記第1の有機材料層に用いる高分子化合物以外の合成又は天然高分子化合物を用いることもできる。

これらの有機材料のうち、融点又は軟化点又は昇華温度が60℃以上300℃以下のものが好ましく、70℃以上200℃以下のものが特に好ましい。

融点又は軟化点又は昇華温度が低すぎると信頼性が低下する。高すぎると有機材料層を融解除去するために必要なビームのパワーが大きくなる、すなわち記録感度が低下する。

第2の有機材料層の厚みは20~200nmの範囲が好ましく、30~100nmの範囲が特に

50nmの膜厚に蒸着して記録用部材を完成した。この記録用部材を回転数240rpmで回転させながら、半導体レーザーで記録再生を行なつた。半導体レーザーの発振波長は830nm、最大出力15mWであり、記録媒体上のスポット径が約1μmになるように集光した。パルス幅は30~300nsで記録を行なつた。パルス幅50nsの時の記録開始パワーは 20 mJ/cm^2 であり、 40 mJ/cm^2 で記録した時の再生S/N比は48dBであつた。

この記録用部材を60℃に設定した恒温槽中に30日間放置した後、記録再生特性を測定したが、記録感度及び再生S/N比共に変化はなかつた。

なお、ベヘン酸の代わりにベヘン酸のZn塩を用い、他の部分は上記記録膜と同じ記録用部材も同様の方法で作製した。この記録用部材を上記と同様の方法で記録再生を行なつた。再生S/N比は40dBであつた。

また、 Sb_2S_3 層の上に直接 $n-C_{26}H_{54}$ を55nmの膜厚に蒸着して記録用部材を作製した。こ

の記録用部材の再生 S/N 比は 40 dB であった。
この記録用部材を 60℃ に設定した恒温槽中に
24 時間放置した後再生 S/N 比を測定したところ、
18 dB であった。

実施例 2

実施例 1 と同様の方法でガラス円板上に Bi, Sb, S, メリシン酸メチルエステル (融点 72℃)、 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ の層をそれぞれ 50 nm, 30 nm, 5 nm, 50 nm の膜厚に真空蒸着して記録用部材を完成した。この記録用部材を実施例 1 と同様の方法で記録再生し、実施例 1 と同様の結果を得た。

実施例 3

実施例 1 と同様の方法でガラス円板上に Bi, Sb, S, ポリメタアクリル酸メチルエステル (軟化点 200℃)、ステアロン (融点 88℃) の層をそれぞれ 50 nm, 30 nm, 8 nm, 50 nm の膜厚に真空蒸着して記録用部材を完成した。この記録用部材を実施例 1 と同様の方法で記録再生した。記録開始パワーは 22 mJ/cm² であり、

45 mJ/cm² で記録した時の再生 S/N 比は 43 dB であった。

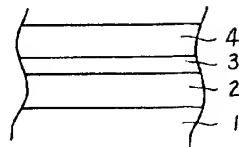
図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の記録用部材の一実施例の部分断面図、第 2 図(a), (b) 及び(c)は記録用部材の所定の位置にレーザー光を照射して記録を行なった後の記録用部材の部分断面図である。

1…基板、2…無機材料層、3…第 1 の有機材料層、4…第 2 の有機材料層。

代理人 弁理士 薄田利幸

第 1 図



第 2 図

